

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

#2
D.C.
8-13-02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-345694

出 願 人

Applicant(s):

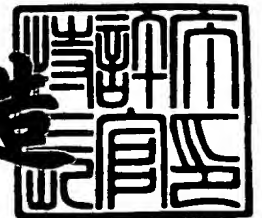
富士写真フイルム株式会社

J1036 U.S. PRO
09/987082
11/13/01

2001年 9月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3083794

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00763

【提出日】 平成12年11月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 長瀬 久人

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 神保 良弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085279

 【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

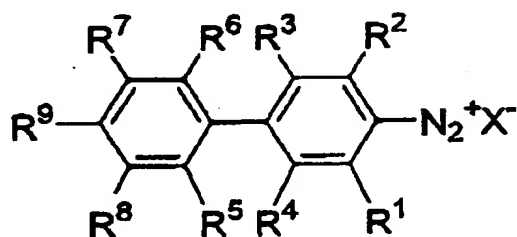
【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、ジアゾ化合物とカプラーとを含む感熱記録層を有する感熱記録材料であって、前記ジアゾ化合物は、マイクロカプセルに内包され、かつ、下記一般式（１）で表される化合物であることを特徴とする感熱記録材料。

【化 1】

一般式（１）

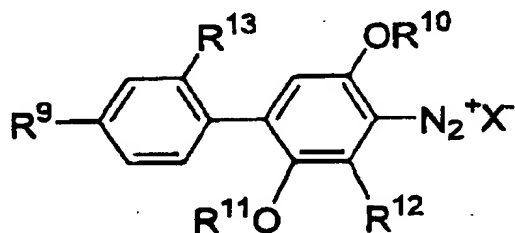


〔一般式（１）中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、またはアリールチオ基を表わし、 R^9 は水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表わす。 X^- は陰イオンを表わす。〕

【請求項 2】 前記ジアゾ化合物は、下記一般式（２）で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【化 2】

一般式（２）



〔一般式（２）中、 R^9 は水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表わし、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立にアルキル基を表わす。 R^{12} , R^{13} はそれぞ

れ独立に水素原子、ハロゲン、アルキル基、またはアルコキシ基を表わし、 X^- は陰イオンを表わす。]

【請求項 3】 前記カプラーは、下記一般式 (3) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の感熱記録材料。

【化 3】



[一般式 (3) 中、 E^1 および E^2 はそれぞれ独立に電子吸引性基を表わす。また、 E^1 および E^2 は、結合して環を形成してもよい。]

【請求項 4】 前記マイクロカプセルのカプセル壁は、ポリウレタンおよび／またはポリウレアを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はジアゾ化合物とカプラーとを発色成分として用いる感熱記録材料に関し、特に 4 0 0 n m より長波長の光源での光定着性に優れ、地肌着色の少ない感熱記録材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

一般に、ジアゾ化合物は非常に化学的活性の高い化合物であり、フェノール誘導体や活性メチレン基を有するいわゆるカプラーと呼ばれる化合物と反応して、容易にアゾ染料を形成すると共に、感光性をも有し、光照射によって分解してその活性を失うという性質を有する。そのためジアゾ化合物は、ジアゾコピーに代表される光記録材料として古くから利用されている（日本写真学会編「写真工学の基礎—非銀塩写真編—」コロナ社（1 9 8 2）P 8 9 ～ P 1 1 7、P 1 8 2 ～ P 2 0 1 参照）。

【0 0 0 3】

また、最近では、ジアゾ化合物は、その光によって分解し活性を失うという性質が利用されて、画像の定着が要求される記録材料にも応用されている。代表的なものとしては、「佐藤弘次ら、画像電子学会誌第11巻 第4号(1982)、P290~296」等にジアゾ化合物とカプラーとを画像信号に従って加熱して反応させ、画像を形成した後、光照射して画像を定着する光定着型感熱記録材料が提案されている。

【0004】

ジアゾ化合物を発色要素として用いたこれらの記録材料は、光定着を効率よくおこなうため、定着工程で波長360nm前後の紫外線を照射することが一般的であった。しかし、紫外線は、特殊な光源を必要とし、さらに、目に対する影響が懸念されるなどの問題もあるため、400nmより長波長の可視光線の光源に効率よく定着し得るジアゾ化合物を用いた記録材料が求められていた。

【0005】

しかしながら、従来のジアゾ化合物を用いた記録材料では400nmより長波長の光源で失活させる際に、定着が遅く長時間かかる問題点があった。また、定着を完全におこなう目的で長時間の光定着をおこなうと、定着によって生じた生成物がさらに反応し、地肌白色度の低い発色画像となる可能性があるといった問題点もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、400nmより長波長の光源での光定着性に優れ、地肌着色の少ない感熱記録材料を提供することにある。

【0007】

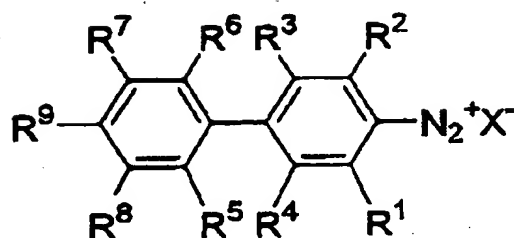
【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、以下の手段によって達成することができる。

<1> 支持体上に、ジアゾ化合物とカプラーとを含む感熱記録層を有する感熱記録材料であって、前記ジアゾ化合物は、マイクロカプセルに内包され、かつ、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする感熱記録材料である。

【化4】

一般式(1)



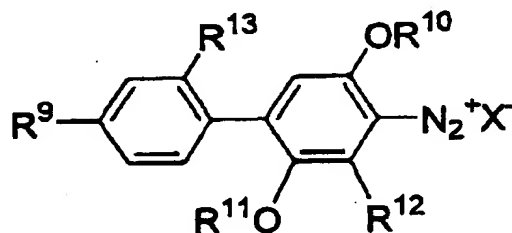
〔一般式(1)中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、またはアリールチオ基を表わし、 R^9 は水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表わす。 X^- は陰イオンを表わす。〕

【0008】

<2> 前記ジアゾ化合物は、下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする<1>の感熱記録材料である。

【化5】

一般式(2)



〔一般式(2)中、 R^9 は水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表わし、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立にアルキル基を表わす。 R^{12} , R^{13} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン、アルキル基、またはアルコキシ基を表わし、 X^- は陰イオンを表わす。〕

【0009】

<3> 前記カプラーは、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする<1>または<2>の感熱記録材料である。

【化 6】

一般式 (3)



[一般式 (3) 中、 E^1 および E^2 はそれぞれ独立に電子吸引性基を表わす。また、 E^1 および E^2 は、結合して環を形成してもよい。]

<4> 前記マイクロカプセルのカプセル壁は、ポリウレタンおよび／またはポリウレアを含むことを特徴とする<1>～<3>の感熱記録材料である。

【0010】

【発明の実施の形態】

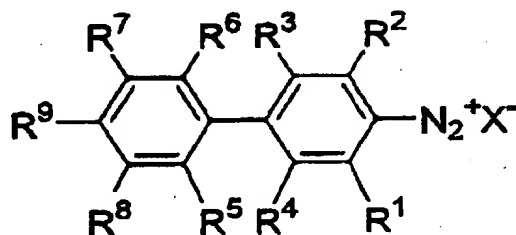
《感熱記録材料》

本発明の感熱記録材料は、支持体上に、ジアゾ化合物とカプラーとを含む感熱記録層を有する感熱記録材料であって、該ジアゾ化合物は、マイクロカプセルに内包され、かつ、下記一般式 (1) で表される化合物であることを特徴とする。

【0011】

【化 7】

一般式 (1)



[一般式 (1) 中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、またはアリールチオ基を表わし、 R^9 は水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表わす。 X^- は陰イオンを表わす。]

【0012】

本発明の感熱記録材料は、感熱記録層に一般式 (1) で表される化合物をマイクロカプセルに内包して含むことで、400nmより長波長の光源での光定着性

に優れ、地肌着色の少ない感熱記録材料を提供することができる。

【 0 0 1 3 】

< 感熱記録層 >

〔ジアゾ化合物〕

本発明に係るジアゾ化合物は上記一般式 (1) で表わされることを特徴とする。本発明に係るジアゾ化合物は、有機溶媒に対して高い溶解性を示すため、均一な乳化分散液を容易に得ることができる。また、400nmより長波長の光源に対して、優れた光分解速度を示すため光定着性を大幅に向上させることができる。

【 0 0 1 4 】

一般式 (1) において、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、またはアリアルチオ基を表わす。上記 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 で表わされるハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子が好ましい。

【 0 0 1 5 】

上記 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 で表わされるアルキル基は、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基が好ましく、1 ~ 12 のアルキル基がさらに好ましい。また、該アルキル基は置換基を有していてもよく、その置換基としては、例えばフェニル基、ハロゲン、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルコシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基またはヘテロ環基が好ましい。

【 0 0 1 6 】

上記 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 で表わされるアルキル基としては、特にメチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(4-ブトキシフェノキシ)エチル基、ベンジル基が好ましく、この中でもメチル基、エチル基、ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基が特に好ましい。

【0017】

上記 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 で表わされるアルコキシ基は、炭素数1～30のアルコキシ基が好ましく、1～12のアルコキシ基がさらに好ましい。また、該アルコキシ基は置換基を有していてもよく、その置換基としては、例えばフェニル基、ハロゲン、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基またはヘテロ環基が好ましい。

【0018】

上記 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 で表わされるアルコキシ基としては、特にメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2-フェノキシエトキシ基、2-(2-ブトキシフェノキシ)エチル基、ベンジルオキシ基が好ましく、この中でもメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基がさらに好ましく、メトキシ基、ブトキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基が特に好ましい。

【0019】

上記 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 で表わされるアルキルチオ基は、炭素数1～30のアルキルチオ基が好ましく、1～12のアルキルチオ基がさらに好ましい。また、上記 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 で表わされるアリールチオ基は、炭素数6～30のアリールチオ基が好ましく、6～12のアリールチオ基がさらに好ましい。上記アルキルチオ基およびアリールチオ基は置換基を有していてもよく、その置換基としては、例えばフェニル基、ハロゲン、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基またはヘテロ環基が好ましい。

【0020】

上記 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 で表わされるアルキルチオ基としては、特にメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ドデシルチオ基、2-(N, N-ジオクチルカルバモイル)エチルチオ基、アリルチオ基、2-ヒドロキシエチルチオ基が好ましく、この中でもシクロヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基がさらに好ましく、オクチルチオ基、ドデシルチオ基が特に好ましい。

【0021】

また、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 で表わされるアリールチオ基としては、特に、ベンジルチオ基、フェニルチオ基、2-ブトキシカルボニルフェニルチオ基、2-クロロフェニルチオ基、4-クロロフェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基が好ましく、この中でもベンジルチオ基、フェニルチオ基、2-ブトキシカルボニルフェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基がさらに好ましく、フェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基が特に好ましい。

【0022】

一般式(1)において、 R^9 は水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表わす。 R^9 で表わされるアルキル基は、炭素数1~30のアルキル基が好ましく、1~12のアルキル基がさらに好ましい。また、該アルキル基は置換基を有していてもよく、その置換基としては、例えばフェニル基、ハロゲン、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基またはヘテロ環基が好ましい。

【0023】

上記 R^9 で表わされるアルキル基としては、特にメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(2-ブトキシフェノキシ)エチル基、ベンジル基が好ましく、この中でもメチル基、エチル基、ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基が特

に好ましい。

【 0 0 2 4 】

上記 R^9 で表わされるアルコキシ基は、炭素数 1 ～ 3 0 のアルコキシ基が好ましく、1 ～ 1 2 のアルコキシ基がさらに好ましい。また、該アルコキシ基は置換基を有していてもよく、その置換基としては、例えばフェニル基、ハロゲン、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基またはヘテロ環基が好ましい。

【 0 0 2 5 】

上記 R^9 で表わされるアルコキシ基としては、特にメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2-フェノキシエトキシ基、ベンジルオキシ基が好ましく、この中でもメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、がさらに好ましく、メトキシ基、ブトキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基が特に好ましい。

【 0 0 2 6 】

一般式 (1) 中、 X^- は、陰イオンを表わす。該陰イオンとしては、無機陰イオン、有機陰イオンのいずれであってもよい。上記無機イオンとしては、例えば、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、ホウフッカ水素酸イオン (BF_4^-)、塩化物イオン、硫酸イオンが好ましく、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、ホウフッカ水素酸イオン (BF_4^-) がさらに好ましい。上記有機陰イオンとしては、例えば、ポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、芳香族スルホン酸イオン等が好適に挙げられる。

【 0 0 2 7 】

上記 R^3 、 R^5 および R^8 としては、水素原子が好ましい。また、 R^1 および R^6 としては、ハロゲン、アルキル基、またはアルコキシ基が好ましく、アルキル基

、アルコキシ基がさらに好ましい。さらに、 R^2 および R^4 としては、アルコキシ基が好ましい。

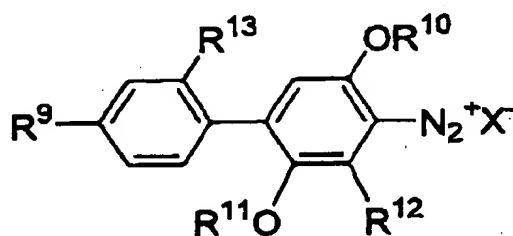
【0028】

本発明の新規なジアゾ化合物としては、下記一般式(2)で表わされるジアゾ化合物がさらに好ましい。

【0029】

【化8】

一般式(2)



[一般式(2)中、 R^9 は水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表わし、 R^{10} および R^{11} はそれぞれ独立にアルキル基を表わす。 R^{12} および R^{13} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン、アルキル基、またはアルコキシ基を表わし、 X^- は陰イオンを表わす。]

【0030】

一般式(2)中、 R^9 は一般式(1)における R^9 と同義であり、好ましい例と同様である。

また、一般式(2)中、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立にアルキル基を表わす。該 R^{10} および R^{11} で表わされるアルキル基は、炭素数1~30のアルキル基が好ましく、1~12のアルキル基がさらに好ましい。また、該アルキル基は、置換基を有していてもよく、その置換基としては、例えばフェニル基、ハロゲン、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基またはヘテロ環基が好ましい。

【0031】

上記 R^{10} および R^{11} で表わされるアルキル基としては、特にメチル基、エチル

基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(4-ブトキシフェノキシ)エチル基、ベンジル基が好ましく、この中でもメチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基がさらに好ましく、メチル基、ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基が特に好ましい。

【0032】

一般式(2)中、 R^{12} および R^{13} は、水素原子、ハロゲン、アルキル基、またはアルコキシ基を表わす。上記 R^{12} および R^{13} で表わされるハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子が好ましい。

【0033】

上記 R^{12} および R^{13} で表わされるアルキル基は、炭素数1~30のアルキル基が好ましく、1~12のアルキル基がさらに好ましい。また、該アルキル基は置換基を有していてもよく、その置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、またはヘテロ環基が好ましい。

【0034】

上記 R^{12} および R^{13} で表わされるアルキル基としては、特にメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(4-ブトキシフェノキシ)エチル基、ベンジル基が好ましく、この中でもメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

【0035】

上記 R^{12} および R^{13} で表わされるアルコキシ基は、炭素数1~30のアルコキシ基が好ましく、1~12のアルコキシ基がさらに好ましい。また、該アルコキシ基は置換基を有していてもよく、その置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル

オキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、またはヘテロ環基が好ましい

【0036】

上記 R^{12} および R^{13} で表わされるアルコキシ基としては、特にメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2-フェノキシエトキシ基、ベンジルオキシ基が好ましく、この中でもメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基がさらに好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基が特に好ましい。

【0037】

また、一般式(2)中、 X^- は、一般式(1)中の X^- と同義であり、好ましい例も同様である。

【0038】

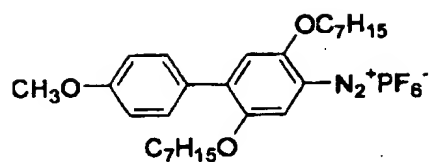
さらに、一般式(1)および(2)で表わされるジアゾ化合物は、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} および R^{13} が置換基としてジアゾニオフェニル基を有し、ビス体あるいはそれ以上の多量体を形成してもよい。

【0039】

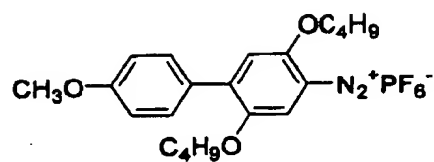
以下に本発明の一般式(1)または(2)で表わされるジアゾ化合物の具体例として例示化合物(A-1)～(A-30)を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】

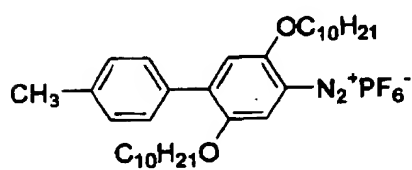
【化 9】



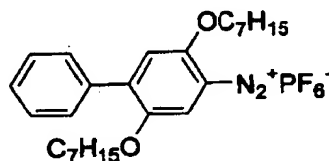
A-1



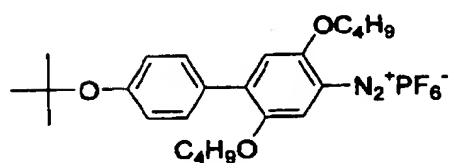
A-2



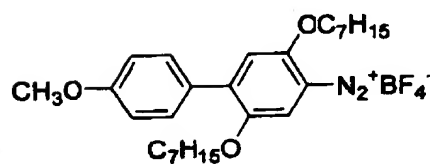
A-3



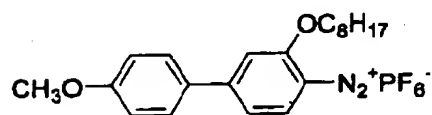
A-4



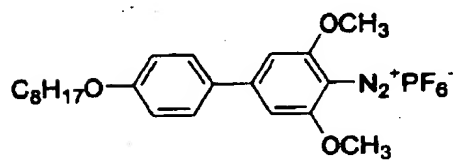
A-5



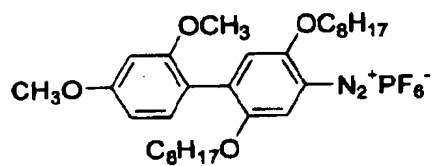
A-6



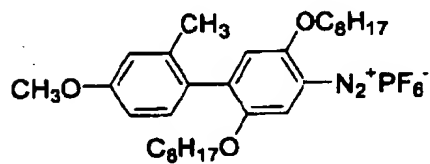
A-7



A-8



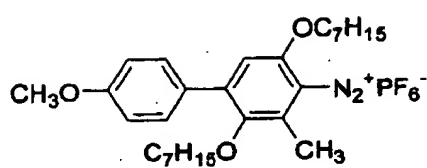
A-9



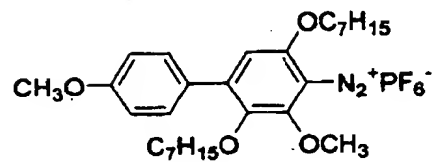
A-10

【0041】

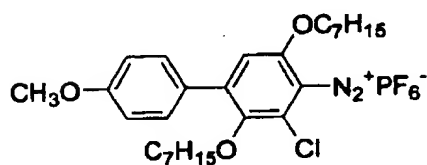
【化 10】



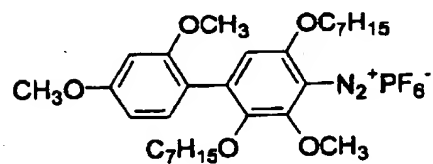
A-11



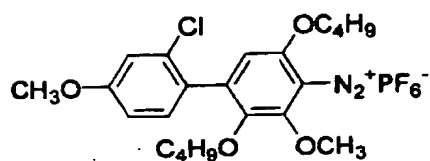
A-12



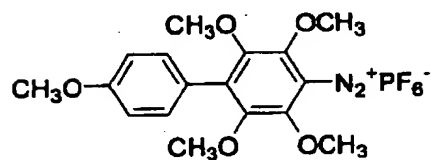
A-13



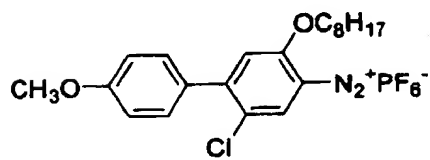
A-14



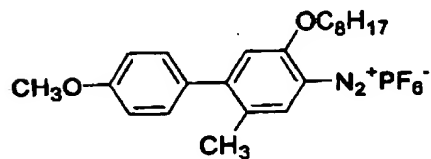
A-15



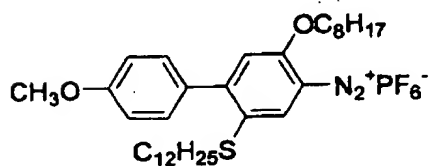
A-16



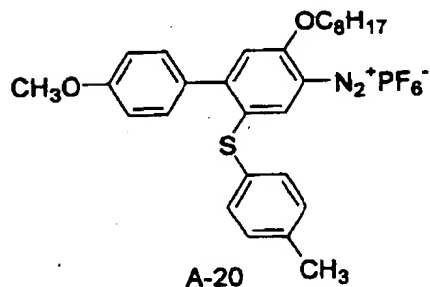
A-17



A-18



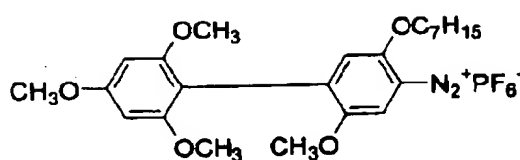
A-19



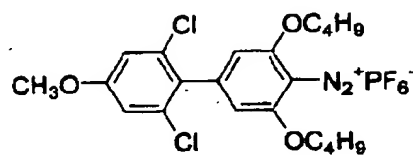
A-20

【0042】

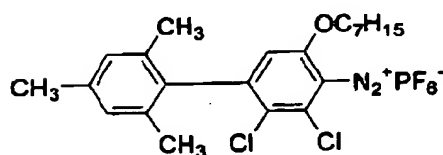
【化 1 1】



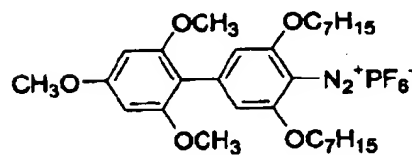
A-21



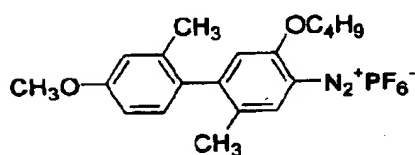
A-22



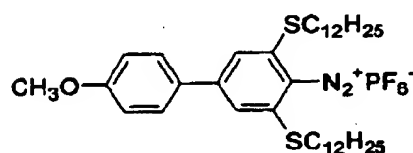
A-23



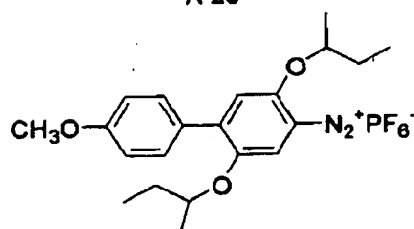
A-24



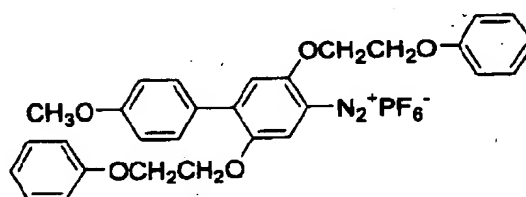
A-25



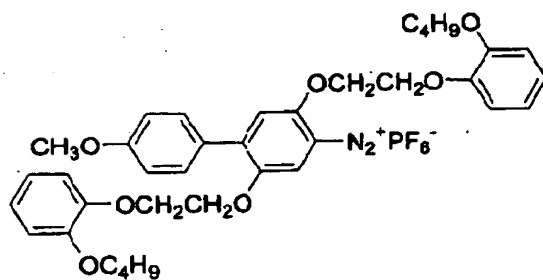
A-26



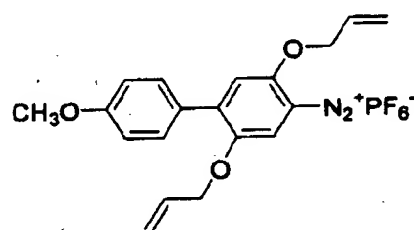
A-27



A-28



A-29



A-30

【0043】

また、一般式 (1) または (2) で表わされるジアゾ化合物は既知の方法で製造することが可能である。すなわち、対応するアニリンを酸性溶媒中、亜硝酸

ナトリウム、ニトロシル硫酸、亜硝酸イソアミル等を用いてジアゾ化することによって得ることができる。例として例示化合物A-1の合成例を以下に示す。

【0044】

(例示化合物(A-1)の合成例)

(1) 2, 5-ジ-*n*-ヘプチルオキシ-4-(4-メトキシフェニル)アセトアニリドの合成例

4-アセトアミド-2, 5-(ジ-*n*-ヘプチルオキシ)ヨードベンゼン4.9 g、Pd(PPh₃)₄0.35 gをトルエン20 ml中に加え、窒素置換した。この溶液に、炭酸ナトリウム2.1 gと水15 mlとの溶液、および、4-メトキシフェニルボロン酸1.83 gとメタノール10 mlとの溶液を加え、120℃で8時間加熱還流した。ついで、酢酸エチルと水とを加えて分液し、その後酢酸エチル層を濃縮して、粗結晶を得た。そして、得られた粗結晶をカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色結晶である2, 5-ジ-*n*-ヘプチルオキシ-4-(4-メトキシフェニル)アセトアニリド4.5 gを得た。

【0045】

¹H-NMR (CDCl₃) δ; 8.19 (s, 1H), 7.77 (br, 1H), 7.20 (d, 2H), 6.94 (d, 2H), 6.78 (s, 1H), 4.00 (t, 2H), 3.94 (t, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 1.75-1.83 (m, 2H), 1.54-1.63 (m, 2H), 1.19-1.49 (m, 16H), 0.81-0.94 (m, 6H)

【0046】

(2) 例示化合物A-1の合成例

(1)で得られた2, 5-ジ-*n*-ヘプチルオキシ-4-(4-メトキシフェニル)アセトアニリド4.5 gを20 mlのメタノールに溶解し、さらに濃塩酸4 mlを加えて4時間加熱還流した。その後反応溶液を0℃に冷却し、これに亜硝酸ナトリウム0.83 g、水2 mlの溶液を滴下した。反応溶液を10℃で1時間攪拌した後、反応混合物にカリウムヘキサフルオロホスフェート2.4 gを加えて室温で30分攪拌し、その後水10 mlを加えて晶析した。析出した結晶を濾集し水、イソプロパノールで順次洗浄後、酢酸エチルとイソプロパノールと

の混合溶媒を用いて再結晶した。乾燥後、例示化合物A-1を3.7g得た。メタノール中の紫外可視吸収スペクトルは λ_{\max} :423nm、 ϵ : 1.8×10^4 であった。

【0047】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.89 (s, 1H), 7.58 (d, 2H), 7.12 (s, 1H), 7.02 (d, 2H), 4.36 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 3.86 (s, 3H), 1.87-1.96 (m, 2H), 1.71-1.79 (m, 2H), 1.19-1.49 (m, 16H), 0.81-0.94 (m, 6H)

【0048】

一般式(1)または(2)で表わされる化合物は油状物、結晶状態のいずれであってもよいが、取扱い性の点で結晶状態のものが好ましい。これらの一般式(1)または(2)で表わされる化合物は単独で用いてもよいし、2種以上併用することもできる。また一般式(1)または(2)で表わされる化合物は、感熱記録層中において $0.02 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲で用いることが好ましいが、発色濃度の点から $0.1 \sim 4 \text{ g/m}^2$ の範囲で用いることが特に好ましい。

【0049】

さらに、上記ジアゾ化合物の安定化のために塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズ等を用いて錯化合物を形成させジアゾ化合物の安定化をおこなうこともできる。これらのジアゾ化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0050】

〔カプラー〕

また、上記感熱記録層は、ジアゾ化合物とカップリング反応してアゾ染料を形成するカプラーを含む。本発明において使用できるカプラーとしては、塩基性雰囲気および/または中性雰囲気中でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであればいずれの化合物であってもよい。さらに、ハロゲン化銀写真感光材料用の用いられる、4当量カプラーはすべて本発明の感熱記録材料に使用することができる。なお、これら本発明において使用できるカプラーは、目的とする

色相に応じて選択することが可能である。

【0051】

例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物において使用できるカプラーとしては、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などがあり、具体的には下記に述べるカプラーが挙げられ、本発明の目的に合致する範囲で使用する事ができる。

【0052】

本発明において使用できるカプラーとして、下記一般式(3)で表される化合物が特に好ましい。

【0053】

【化12】

一般式(3)



[一般式(3)中、 E^1 および E^2 はそれぞれ独立に電子吸引性基を表わす。また、 E^1 および E^2 は、結合して環を形成してもよい。]

【0054】

一般式(3)中、 E^1 および E^2 で表される電子吸引性基は、Hammettの σ 値が正である置換基を意味する。該 E^1 および E^2 は同一であってもよく、異なってもよい。上記電気吸引性基としては、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環基、またはホスホノ基等が好ましい。

【0055】

上記電子吸引性基としては、具体的に、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、クロロアセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、1-メチルシクロプロピルカルボニル基、1-エチルシクロプロピルカルボニル基、1-ベンジルシクロプロピルカルボニル基、ベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、テノイル基等のアシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-メトキシエトキシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基、

ル基等のオキシカルボニル基、カルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、N、N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-[2, 4-ビス(ペンチルオキシ)フェニル]カルバモイル基、N-[2, 4-ビス(オクチルオキシ)フェニル]カルバモイル基、モルホリノカルボニル基等のカルバモイル基、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等のアルキルスルホニル基若しくはアリールスルホニル基、ジエチルホスホノ基等のホスホノ基、ベンゾオキサゾール-2-イル基、ベンゾチアゾール-2-イル基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-オン-2-イル基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-スルホン-2-イル基等の複素環基、ニトロ基、イミノ基、またはシアノ基が好ましい。

【0056】

また、 E^1 および E^2 で表される電子吸引性基は、 E^1 , E^2 の両者が結合し環を形成してもよい。 E^1 および E^2 で形成される環としては、5ないし6員の炭素環あるいは複素環が好ましい。

【0057】

具体例としては、レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ジアニリド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、

【0058】

5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 3-シクロペンタンジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、N, N'-ジシクロヘキシルバルビツール酸、N, N'-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、N-n-オクチル-N'-n-オクタデシルバルビツール酸、N-フェニル-N'-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、N, N'-ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル)バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、

【0059】

1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミド)トルエン、1, 3-ビス-(ピバロイルアセトアミドメチル)ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ピバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノピラゾール等が挙げられる。

【0060】

上記カブラーの詳細については、特開平4-201483号公報、特開平7-223367号公報、特開平7-223368号公報、特開平7-323660号公報、特願平5-278608号明細書、特願平5-297024号明細書、特願平6-18669号明細書、特願平6-18670号明細書、特願平7-316280号明細書、特願平8-027095号明細書、特願平8-02709

6号明細書、特願平8-030799号明細書、特願平8-12610号明細書、特願平8-132394号明細書、特願平8-358755号明細書、特願平8-358756号明細書、特願平9-069990号明細書等に記載されている。

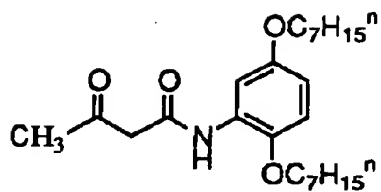
【0061】

以下に、一般式(3)で表されるカプラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下に示すカプラーの互変異性体も、本発明に適なカプラーとして挙げる事ができる。

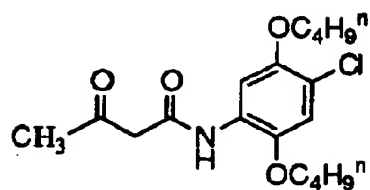
【0062】

【化 13】

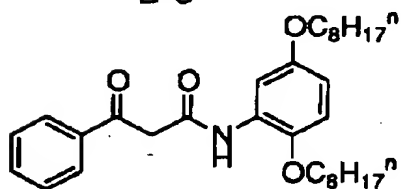
B-1



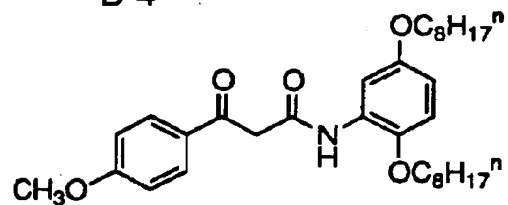
B-2



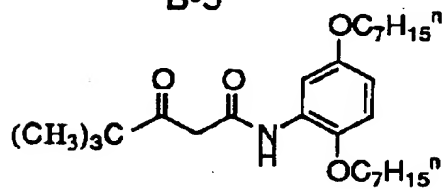
B-3



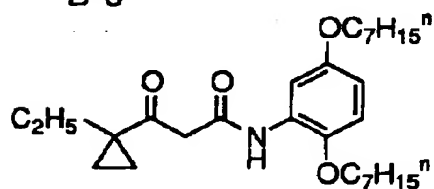
B-4



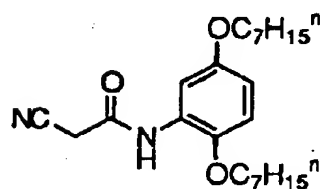
B-5



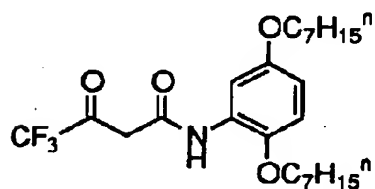
B-6



B-7

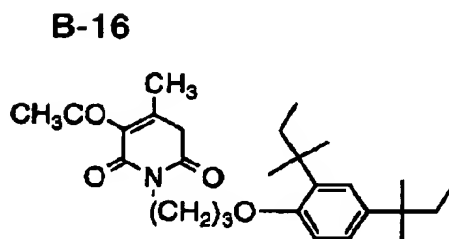
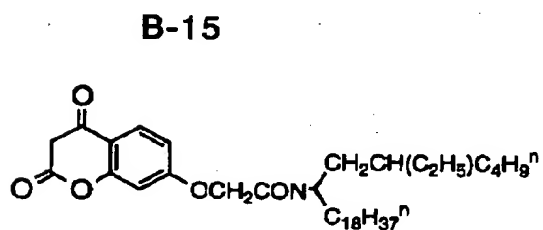
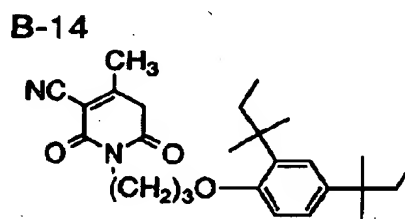
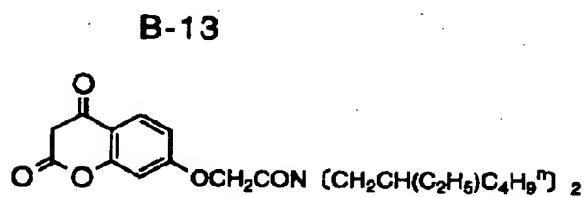
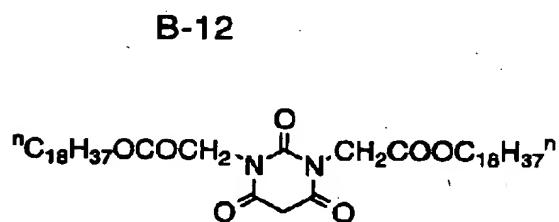
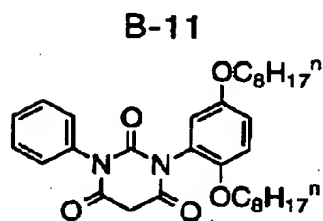
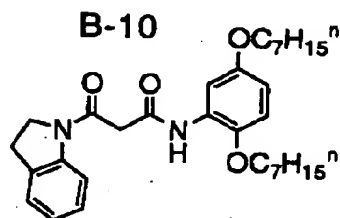
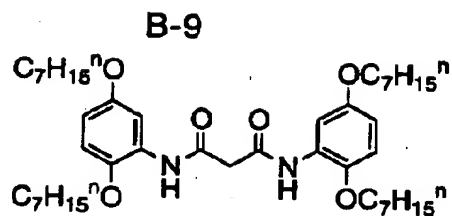


B-8



【0063】

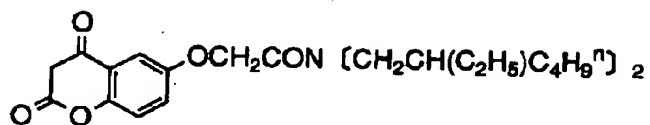
【化 14】



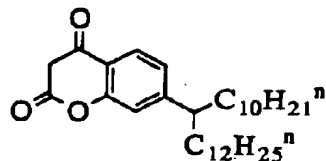
【0064】

【化 15】

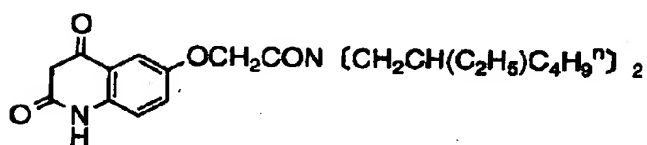
B-17



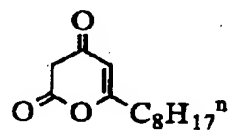
B-18



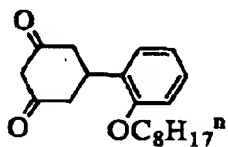
B-19



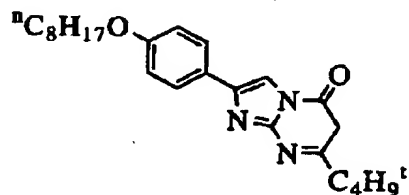
B-20



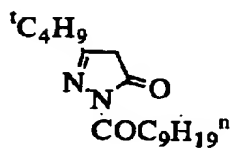
B-21



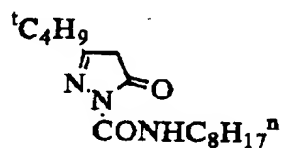
B-22



B-23



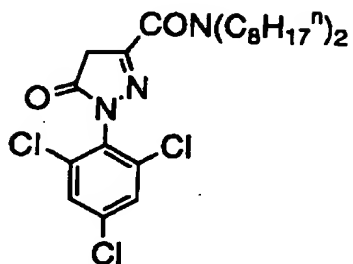
B-24



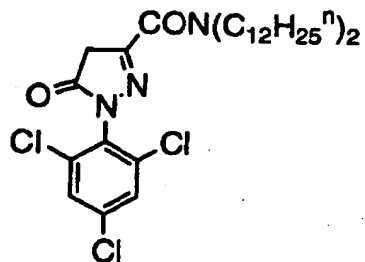
【0065】

【化 1 6】

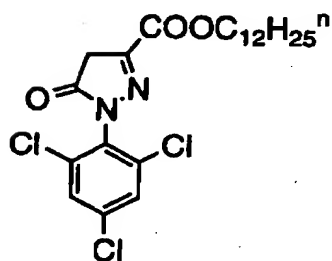
B-25



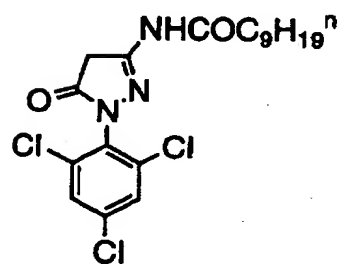
B-26



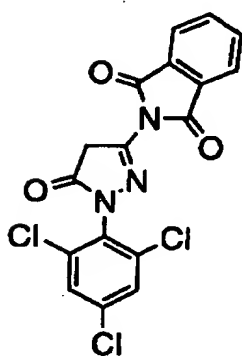
B-27



B-28



B-29



【 0 0 6 6 】

〔マイクロカプセル〕

本発明の感熱記録材料は、その使用前の生保存性を良好とするために、ジアゾ化合物をマイクロカプセルに内包した状態で含むことを特徴とする。マイクロカ

プセルのカプセル壁を形成する高分子物質は常温では不透過性であり、加熱時に透過性となることが必要であり、特にガラス転移温度が60～200℃のものがいい。上記マイクロカプセルのカプセル壁を形成する高分子物質としては、例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレン・メタクリレート共重合体、スチレン・アクリレート共重合体、またはこれらの混合系が挙げられる。本発明においては、保存時のカブリが小さく、印画後の発色濃度が高いことから、上記カプセル壁は、該カプセル壁を形成する高分子としてポリウレタンおよび／またはポリウレアを含むのが好ましい。

【0067】

上記マイクロカプセルの形成方法としては、公知のカプセル形成方法を用いることができるが、その中でも界面重合法および内部重合法が適している。カプセル形成方法の詳細およびリアクタントの具体例については、米国特許第3,726,804号明細書、同第3,796,669号明細書等に記載がある。例えば、ポリウレアおよびポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合は、ポリイソシアネート、およびそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えばポリオール、ポリアミン）を水性媒体またはカプセル化すべき油性媒体中に混合し、水中でこれらを乳化分散し次に加温することによって油滴界面で高分子形成反応を起こしマイクロカプセル壁を形成する。なお上記第2物質の添加を省略した場合もポリウレアが生成する。

【0068】

以下に、本発明におけるジアゾ化合物内包マイクロカプセル（ポリウレア・ポリウレタン壁）の製造方法について述べる。

まず、ジアゾ化合物はカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解または分散させる。この場合の有機溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましい。芯溶媒中には、さらに、多価イソシアネートが壁材として添加される（油相）。

【0069】

一方、水相としては、ポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性高分子を

溶解した水溶液を用意し、ついで前記油相を投入し、ホモジナイザー等の手段によって乳化分散をおこなう。このとき水溶性高分子は乳化分散の安定化剤として作用する。また、乳化分散をさらに安定しておこなうために、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。

【 0 0 7 0 】

上記多価イソシアネートの使用量は、マイクロカプセルの平均粒径が $0.3 \sim 12 \mu\text{m}$ で、壁厚みが $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ となるように決定される。分散粒子径は $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度が一般的である。乳化分散液中では、油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が生じてポリウレア壁が形成される。

【 0 0 7 1 】

また、水相中にポリオールを添加しておけば、多価イソシアネートとポリオールが反応してポリウレタン壁を形成することもできる。さらには、反応速度を速めるために反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが好ましい。多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい（岩田敬治 編 ポリウレタンハンドブック日刊工業新聞社（1987））。

【 0 0 7 2 】

上記カプセル壁の原料として用いる多価イソシアネート化合物としては3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物を併用してもよい。具体的にはキシレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびその水添物、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビュレットあるいはイソシヌレート）の他、トリメチロールプロパンなどのポリオールとキシリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体として多官能としたもの、トリメチロールプロパンなどのポリオールとキシリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体にポリエチレンオキシド等の活性水素を有するポリエーテル等の高分子量化合物を導入した化合物、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物などが挙げられる。特開昭62-212190号公報、特開平4-26189号公

報、特開平5-317694号公報、特願平8-268721号公報等に記載の化合物が好ましい。

【0073】

さらに、ポリオールまたはポリアミンを、芯となる疎水性溶媒中または分散媒となる水溶性高分子溶液中に添加しておき、マイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることもできる。これらのポリオールまたはポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

【0074】

上記のジアゾ化合物化合物を溶解し、マイクロカプセルの芯を形成するときの疎水性有機溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニル、アルキルターフェニル、塩素化パラフィン、リン酸エステル類、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、炭酸エステル類、エーテル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類や特願平11-317869号明細書、特願平11-369276号明細書に記載の化合物などが挙げられる。これらは2種以上混合して用いてもよい。

【0075】

また、カプセル化しようとするジアゾ化合物のこれらの溶媒に対する溶解性が劣る場合には、用いようとするジソ化合物の溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトンなどが挙げられる。このため、ジアゾ化合物はこれら高沸点疎水性有機溶媒、低沸点補助溶媒に対する適当な溶解度を有していることが好ましく、具体的には該溶剤に5%以上の溶解度を有していることが好ましい。水に対する溶解度は1%以下が好ましい。

【0076】

このようにして調製されたカプセルの油相を分散する水溶性高分子水溶液に用

いる水溶性高分子は、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールおよびその変成物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0077】

これらの水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、低いことが好ましく、たとえばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変成するなどして反応性をなくしておくことが必要である。また、界面活性剤を添加する場合には、界面活性剤の添加量は、油相の質量に対して0.1%~5%が好ましく、0.5%~2%であることがさらに好ましい。

【0078】

乳化は、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミルなど、公知の乳化装置を用いることができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために乳化物を30~70℃に加温することがおこなわれる。また反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、十分な攪拌をおこなう等の必要がある。

【0079】

また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加しても良い。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾ化合物内包マイクロカプセルを得ることができる。

【0080】

(界面活性剤)

本発明に用いられるカプラーは、塩基性物質、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等により水溶性高分子とともに固体分散して用いることもできるが、

水に難溶性または不溶性の有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤および／または水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散物とすることが好ましい。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【0081】

この場合に使用される有機溶剤は、例えば、特開平2-141279号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。これらの中でもエステル類を使用することが、乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましく、中でも、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記のオイル同士、または他のオイルとの併用も可能である。

【0082】

上記の有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルおよびメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げることができる。場合により、高沸点オイルを含まず、低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

【0083】

これらの成分を含有する油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有させる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。好ましい水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等を挙げるすることができる。

【0084】

また、水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）等を挙げるすることができる。

【0085】

(有機塩基)

本発明においては、ジアゾ化合物とカプラーとのカップリング反応を促進する目的で有機塩基を加えることもできる。これらの有機塩基は、単独で用いても2種以上併用して用いることもできる。上記有機塩基としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられ、特公昭52-46806号公報、特開昭62-70082号公報、特開昭57-169745号公報、特開昭60-94381号公報、特開昭57-123086号公報、特開昭58-1347901号公報、特開昭60-49991号公報、特公平2-24916号公報、特公平2-28479号公報、特開昭60-165288号公報、特開昭57-185430号公報に記載のものを使用できる。

【0086】

これらの中でも、特に、N, N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス{[3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシ}ベンゼンなどのピペラジン類、N-[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1, 4-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

【0087】

本発明においては、ジアゾ化合物1質量部に対するカプラーおよび有機塩基の

使用量は、それぞれ0.1～30質量部であることが好ましい。

【0088】

(発色助剤)

また、本発明は、上記した有機塩基の他にも、発色反応を促進させる目的で発色助剤を加えることができる。発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、もしくは最低発色温度を低くする物質であり、カプラー、塩基性物質、もしくはジアゾ化合物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下せしめる作用によって、ジアゾ化合物、塩基性物質、カプラー等が反応しやすい状況を作るためのものである。

【0089】

本発明に用いられる発色助剤として、例えば低エネルギーで迅速かつ完全に熱印画がおこなわれるように、記録層中にフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、アミド、ウレイド、ウレタン、スルホンアミド化合物ヒドロキシ化合物等を加えることができる。

【0090】

(酸化防止剤)

本発明の感熱記録材料においては、熱発色画像の光および熱に対する堅牢性を向上させ、または、定着後の未印字部分の光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることが好ましい。上記の酸化防止剤については、例えばヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814262号、アメリカ特許第4980275号等に記載されている。

【0091】

さらに、本発明においては感熱記録材料や感圧記録材料において既に用いられている公知の各種添加剤を用いることも有効である。これらの各種添加剤の具体例としては、特開昭 6 0 - 1 0 7 3 8 4 号公報、同 6 0 - 1 0 7 3 8 3 号公報、同 6 0 - 1 2 5 4 7 0 号公報、同 6 0 - 1 2 5 4 7 1 号公報、同 6 0 - 1 2 5 4 7 2 号公報、同 6 0 - 2 8 7 4 8 5 号公報、同 6 0 - 2 8 7 4 8 6 号公報、同 6 0 - 2 8 7 4 8 7 号公報、同 6 0 - 2 8 7 4 8 8 号公報、同 6 1 - 1 6 0 2 8 7 号公報、同 6 1 - 1 8 5 4 8 3 号公報、同 6 1 - 2 1 1 0 7 9 号公報、同 6 2 - 1 4 6 6 7 8 号公報、同 6 2 - 1 4 6 6 8 0 号公報、同 6 2 - 1 4 6 6 7 9 号公報、同 6 2 - 2 8 2 8 8 5 号公報、同 6 3 - 0 5 1 1 7 4 号公報、同 6 3 - 8 9 8 7 7 号公報、同 6 3 - 8 8 3 8 0 号公報、同 6 3 - 0 8 8 3 8 1 号公報、同 6 3 - 2 0 3 3 7 2 号公報、同 6 3 - 2 2 4 9 8 9 号公報、同 6 3 - 2 5 1 2 8 2 号公報、同 6 3 - 2 6 7 5 9 4 号公報、同 6 3 - 1 8 2 4 8 4 号公報、特開平 1 - 2 3 9 2 8 2 号公報、同 4 - 2 9 1 6 8 5 号公報、同 4 - 2 9 1 6 8 4 号公報、同 5 - 1 8 8 6 8 7 号公報、同 5 - 1 8 8 6 8 6 号公報、同 5 - 1 1 0 4 9 0 号公報、同 5 - 1 1 0 8 4 3 7 号公報、同 5 - 1 7 0 3 6 1 号公報、特公昭 4 8 - 0 4 3 2 9 4 号公報、同 4 8 - 0 3 3 2 1 2 号公報等に記載されてる化合物を挙げることができる。

【 0 0 9 2 】

具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシ-ジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【 0 0 9 3 】

これらの酸化防止剤および各種添加剤の添加量は、ジアゾ化合物 1 質量部に対

して0.05～100質量部の割合であることが好ましく、特に0.2～30質量部であることが好ましい。このような公知の酸化防止剤および各種添加剤はジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有させて用いることも、あるいはカプラーや塩基性物質、その他の発色助剤と共に、固体分散物として、もしくは適当な乳化助剤と共に乳化物にして用いることも、あるいはその両方の形態で用いることもできる。また酸化防止剤および各種添加剤を単独または複数併用することができるのは勿論である。また、保護層に添加または存在させることもできる。

【0094】

これらの酸化防止剤および各種添加剤は同一層に添加しなくてもよい。さらにこれらの酸化防止剤および各種添加剤を組み合わせる場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン誘導体、りん化合物、硫黄化合物の様に構造的に分類し、互いに異なる構造のものを組み合わせてもよいし、同一のものを複数組み合わせることもできる。

【0095】

(遊離基発生剤等)

本発明の感熱記録材料には、記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）を加えることができる。遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類などが挙げられる。添加する量は、ジアゾ化合物1質量部に対して、遊離基発生剤0.01～5質量部が好ましい。

【0096】

また同様に黄着色を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下、ビニルモノマーと呼ぶ）を用いることができる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合（ビニル基、ビニリデン基等）を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態を持つものである。これらの例として、不飽和カルボン酸およびその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多

価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。ビニルモノマーはジアゾ化合物 1 質量部に対して 0.2 ~ 20 質量部の割合で用いる。前記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有して用いることもできる。

【0097】

本発明では以上の素材の他に酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することができる。

【0098】

《感熱記録材料の製造方法》

本発明の感熱記録材料は、ジアゾ化合物を含有したマイクロカプセル、カプラー、および有機塩基、その他の添加物を含有した塗布液を調製し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法によって塗布乾燥して、固型分 $2.5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の感熱層を設けることが好ましい。本発明の感熱記録材料においては、マイクロカプセル、カップリング成分、塩基などが同一層に含まれていてもよいが、別層に含まれるような積層型の構成をとることもできる。また、支持体の上に特願昭 59-177669 号明細書等に記載されているような中間層を設けた後、感熱層を塗布することもできる。

【0099】

本発明の感熱記録材料において使用されるバインダーとしては、公知の水溶性高分子化合物やラテックス類などを使用することができる。水溶性高分子化合物としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラビアゴム、ゼラチン、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、エピクロルヒドリン変成ポリアミド、イソブチレン-無水マレインサリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等およびこれらの変成物等が挙げられ、ラテックス類としては、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテック

ス、酢酸ビニルエマルション等が挙げられる。

【0100】

本発明の感熱記録材料に使用できる顔料としては、有機、無機を問わず公知のものを使用することができる。具体的には、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトポン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

【0101】

本発明の感熱記録材料においてはその必要に応じて、公知のワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤、紫外線吸収剤およびその前駆体など各種添加剤を使用することができる。

【0102】

<保護層>

本発明の感熱記録材料には必要に応じて記録層の表面に保護層を設けてもよい。保護層は必要に応じて二層以上積層してもよい。保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変成ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子化合物、およびスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルション等のラテックス類が用いられる。保護層の水溶性高分子化合物を架橋して、より一層保存安定性を向上させることもでき、その架橋剤としては公知の架橋剤を使用することができる。具体的にはN-メチロール尿素、N-

メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロルヒドリンなどが挙げられる。保護層には、さらに公知の顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤などを使用することもできる。保護層の塗布量は $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらには $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$ が好ましい。またその膜厚は $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。

本発明の感熱記録材料に保護層を使用する場合、保護層中に公知の紫外線吸収剤やその前駆体を含有してもよい。

【0103】

<支持体>

本発明の支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他、酸性紙、中性紙、コート紙、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、プラスチックフィルムなどを使用することができる。支持体のカールバランスを補正するため或いは、裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、バックコート層を設けてもよく、また裏面に接着剤層を介して剥離紙を組み合わせてラベルの形態にしてもよい。このバックコート層についても上記保護層と同様に設けることができる。

【0104】

本発明の感熱記録材料の記録面にサーマルヘッド等で加熱すると、ポリウレアおよび/またはポリウレタンのカプセル壁が軟化し、カプセル外のカプラーと塩基化合物とがカプセル内に進入して発色する。発色後はジアゾ化合物の吸収波長の光を照射する事により、ジアゾ化合物が分解しカプラーとの反応性を失うため画像の定着がおこなわれる。

【0105】

上記定着光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯などが用いられ、この発光スペクトルが感熱記録材料で用いたジアゾ化合物の吸収スペクトルにほぼ一致していることが効率よく定着でき好ましい。本発明においては、発光中心波長が 400 nm より長波長の定着光源が特に好ましい。

【0106】

また、本発明では、光分解波長が異なる光分解性ジアゾ化合物を別層に用いることにより多色記録材料とすることもできる。

本発明の感熱記録材料を多層多色感熱記録材料とした場合には感熱記録層相互の混色を防ぐため、中間層を設けることもできる。この中間層はゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子化合物からなり、適宜各種添加剤を含んでもよい。

【0107】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

【0108】

【実施例1】

(ジアゾ化合物含有マイクロカプセル液Aの調製)

酢酸エチル19gにジアゾ化合物(上記例示化合物(A-1))2.8g、トリクレジルホスフェート10gを添加して均一に混合した。ついでこの混合液に壁材としてタケネートD110N(武田薬品工業製)7.6gを加え混合し、第1液を得た。つぎにフタル化ゼラチンの8%水溶液46g、水17.5g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの10%水溶液2gの混合液に、上記第1液を添加し、ホモジナイザーを使用して40℃、10000rpmで10分間乳分散した。得られた乳化物に水20gを加えて均一化した後、攪拌しながら40℃で3時間カプセル化反応をおこなわせてカプセル液Aを得た。カプセルの平均粒径は0.6~0.8μmであった。

【0109】

(カプラー乳化液Bの調製)

酢酸エチル10.5gにカプラー(B-1)3g、トリフェニルグアニジン3g、トリクレジルホスフェート0.5g、マレイン酸ジエチル0.24gを溶解し第2液を得た。つぎに石灰処理ゼラチンの15%水溶液49g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの10%水溶液9.5g、水35gを40℃で均一に混合した中に第2液を添加し、ホモジナイザーを使用して、40℃、10000

r p mで10分間乳化分散した。得られた乳化物を40℃で2時間攪拌して酢酸エチルを除去後、蒸発した酢酸エチルと水の量を加水によっておぎない、カプラー乳化液Bを得た。

【0110】

(感熱記録層塗布液Cの調製)

カプセル液A 3.6 g、水 3.3 g、カプラー乳化液B 9.5 gを混合し、感熱記録層塗布液Cを得た。

【0111】

(保護層塗布液Dの調製)

イタコン酸変性ポリビニルアルコール (KL-318; 商品名、クラレ株式会社製) 6%水溶液 100 gとエポキシ変性ポリアミド (FL-71; 商品名、東邦化学株式会社製) 30%の分散液 10 gとを混合した液に、ステアリン酸亜鉛 40%の分散液 (ハイドリンZ; 商品名、中京油脂株式会社製) 15 gを均一に混合し保護層塗布液Dを得た。

【0112】

(塗布)

支持体として、上質紙上にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体を準備し、該印画紙用支持体上にワイヤーバーで感熱記録層塗布液C、保護層塗布液Dをこの順に塗布および50℃での乾燥をおこなない、実施例1の感熱記録材料を得た。感熱記録層および保護層の固形分としての塗布量は、それぞれ6.0 g/m²、1.2 g/m²であった。

【0113】

(発色試験)

京セラ株式会社製サーマルヘッド (KST型) を用い、単位面積あたりの記録エネルギーが50 mJ/m²となるようにサーマルヘッドに対する印加電力およびパルス幅を決め、感熱記録材料に熱印画し画像を得た。得られた画像に発光中心波長420 nm、出力40 Wの紫外線ランプを用いて紫外線を10秒間照射し、発色濃度および地肌濃度 (非画像部の濃度) を測定した。結果を表1に示す。

【 0 1 1 4 】

(耐光性試験)

京セラ株式会社製サーマルヘッド (K S T 型) を用いて発色させた発色部を蛍光灯試験機を用い、3 0 0 0 0 l u x で 2 4 時間照射した後、発色部の濃度を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 5 】

(光定着性試験)

発光中心波長 4 2 0 n m、出力 4 0 W の紫外線ランプを用いて紫外線を上記感熱記録材料の保護層面に 7 秒間照射した後に、上記発色試験をおこなった。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 6 】

(濃度測定)

なお、上記発色試験および耐光性試験において、発色部の画像濃度および地肌濃度は、M a c b e t h R D 9 1 8 を用い、Y ポジションでの濃度を測定した。

【 0 1 1 7 】

[実施例 2]

ジアゾ化合物として、例示化合物 (A - 1) の代わりに上記例示化合物 (A - 2) を用いた他は、実施例 1 と同様にして実施例 2 の感熱記録材料を作製し、上記発色試験、耐光性試験、および光定着性試験をおこなった。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 8 】

[実施例 3]

ジアゾ化合物として、例示化合物 (A - 1) の代わりに例示化合物 (A - 4) を用いた他は、実施例 1 と同様にして実施例 3 の感熱記録材料を作製し、上記発色試験、耐光性試験、および光定着性試験をおこなった。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 9 】

[実施例 4]

ジアゾ化合物として、例示化合物 (A - 1) の代わりに例示化合物 (A - 1 1) を用いた他は、実施例 1 と同様にして実施例 4 の感熱記録材料を作製し、上記

発色試験、耐光性試験、および光定着性試験をおこなった。結果を表 1 に示す。

【0 1 2 0】

〔比較例 1〕

ジアゾ化合物として、例示化合物 (A-1) の代わりに 2, 5-ジブチル-4-モルホリノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェートを用いた他は、実施例 1 と同様にして比較例 1 の感熱記録材料を作製し、上記発色試験、耐光性試験、および光定着性試験をおこなった。結果を表 1 に示す。

【0 1 2 1】

〔比較例 2〕

ジアゾ化合物として、例示化合物 (A-1) の代わりに 2, 5-ジブチル-4-(4-メチルチオフェニル) ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェートを用いた他は、実施例 1 と同様にして比較例 2 の感熱記録材料を作製し、上記発色試験、耐光性試験、および光定着性試験をおこなった。結果を表 1 に示す。

【0 1 2 2】

【表 1】

	発色試験		耐光性試験		光定着性試験	
	発色濃度	地肌濃度	発色部の濃度	発色濃度	地肌濃度	地肌濃度
実施例 1	1.52	0.08	1.38	0.15	0.08	0.08
実施例 2	1.52	0.08	1.37	0.15	0.08	0.08
実施例 3	1.48	0.08	1.38	0.20	0.08	0.08
実施例 4	1.43	0.07	1.35	0.16	0.08	0.08
比較例 1	1.50	0.07	1.16	0.29	0.10	0.10
比較例 2	1.52	0.09	1.25	0.31	0.09	0.09

【0 1 2 3】

表 1 の結果から、本発明に係るジアゾ化合物を使用した実施例では、比較例に比べて地肌濃度が少なく（地肌かぶりが少ない）、光定着後の発色濃度が低く光定着性に優れていることを示していた。

【0 1 2 4】

【発明の効果】

本発明の感熱記録材料は、感熱記録層に本発明に係るジアゾ化合物をマイクロ

カプセルに内包した状態で含むことによって、400nmより長波長の光源での
光定着性に優れ、地肌着色の少ない感熱記録材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

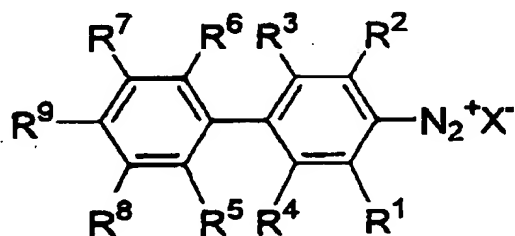
【要約】

【課題】 400nmより長波長の光源での光定着性に優れ、地肌着色の少ない感熱記録材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、ジアゾ化合物とカプラーとを含む感熱記録層を有する感熱記録材料であって、前記ジアゾ化合物は、マイクロカプセルに内包され、かつ、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする感熱記録材料である。

【化1】

一般式(1)



〔一般式(1)中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、またはアリールチオ基を表わし、 R^9 は水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表わす。 X^- は陰イオンを表わす。〕

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社